



希土類添加LiCaAlF₆の単結晶育成とシンチレーション特性に関する研究

著者	河口 範明
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	2800
URL	http://hdl.handle.net/10097/56717

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	河 口 範 明	提出年	平成 2 5 年
学位論文の 題 目	希土類添加 LiCaAlF_6 の単結晶育成及びシンチレーション特性に関する研究		

論文目次

第 1 章 序論

第 2 章 実験方法

2.1 希土類添加 LiCaAlF_6 の単結晶育成方法

2.2 透過・発光スペクトルの評価

2.3 中性子応答特性の評価

2.4 中性子線透過像の撮像試験

第 3 章 結果と考察

3.1 希土類添加 LiCaAlF_6 単結晶の育成結果

3.2 透過・発光特性の評価結果

3.3 中性子応答特性の評価結果

3.4 中性子線透過像の撮像試験

第 4 章 結論

論文内容

第 1 章 序論

中性子線は鉛等の重元素をも透過する高い透過性があり、一方で炭素や水素などの軽元素と相互作用しやすいという X 線、ガンマ線にない特徴を有している。現在、港湾における貨物検査などでは X 線透過像による非破壊検査が用いられているが、中性子線透過像は X 線透過像との相補的な利用、つまり、X 線では捕らえきれない対象を撮像する用途への応用が期待される。線源と比べると、可搬型中性子線源によって照射可能なフラックスは少ないため、従来中性子イメージングは多量中性子線が照射可能な大規模な放射線管理区域でのみ実現されている。少ない中性子フラックスでの利用が想定される汎用の用途に展開するには高い検出効率を有する検出器の開発が重要であるものと考えられる。一方で従来、中性子検出に用いられてきた ^3He ガスは水素爆弾を製造する際の副産物であるため、米国の核軍縮による需給のアンバランスに伴う枯渇が問題視され始めており、近年価格が著しく高騰している。また、元来検出効率の点からガス式検出器は小型化が難しく、代替技術の開発が求められている。固体中性子シンチレーターはその代替候補の一つである。撮像用途に適した中性子シンチレーターとしては、X 線 CT に搭載される $\text{Tl}:\text{CsI}$ に近い性能の材料を目指すべきである。つまり、蛍光寿命数マイクロ秒以下で、潮解性が少ないことに加え、有効原子番号が低く、発光量が高い材料の開発を目指すべきであるものと考えられる。本論文は、これまで研究例が少なかったフッ化物単結晶に着目して新規中性子シンチレーター材料の探索を行った結果として見出した希土類添加 LiCaAlF_6 (以下、本論文で LiCAF と呼称する) 単結晶に関する研究成果をまとめたものである。

第 2 章 実験方法

希土類添加 LiCAF の単結晶育成方法として、融液成長法のマイクロ引き下げ法とチョクラルスキー法を採用し、基礎特性評価用サンプルとして直径 2mm の単結晶を、応用特性評価用サンプルとして直径 50mm の単結晶を育成した。

発光原理の調査は、透過スペクトル及び、光励起・X 線励起発光の系統的評価により実施した。

透過スペクトル及び光励起スペクトルの評価で、励起準位の調査、及び、特定の準位を励起した際の発光の調査が可能である。また、中性子線励起発光ではなく X 線励起発光の評価を行ったのは、類似の結果が得られることと、利用可能な中性子源のフラックスが小さいため積算の発光強度が低く十分な波長分解能の発光スペクトルが得られ難いことが理由である。透過スペクトル、X 線励起発光スペクトルの評価には、分光計器社製の特注品の光学特性評価装置を用いた。大気中で減衰する波長 200nm 以下の真空紫外光を検出するため窒素雰囲気チャンバー中に測定系を構築したことが特徴である。高時間分解能の X 線励起発光特性の評価には、浜松ホトニクス社特注品を用いた。励起源としては、パルスレーザーを光電材料に照射、パルス電子線を発生させ、タングステンに照射することでパルス X 線を生成している。測定可能な波長範囲は 110~900 nm で、時間分解能は 80 ピコ秒の高い時間分解能の X 線励起発光の時間分解測定が可能である。励起スペクトルの測定は、極端紫外光 (50~200nm の短波長の光) を照射可能なシンクロトロン設備の一つ、自然科学研究機構 分子科学研究所 極端紫外光研究施設 (UVSOR) を利用した。

中性子シンチレーター特性の評価は ^{252}Cf 密封線源を中性子線源として用い、光電子増倍管 (PMT) により発光を受光して行った。PMT は浜松ホトニクス製の R7600U-200 を使用した。PMT は一般にシンチレーション式の放射線検出器に搭載される高感度な光検出器で、本実験は検出器性能に直結する重要な評価になる。中性子密封線源 ^{252}Cf は日本アイソトープ協会より購入したものをを用いた。蛍光減衰曲線の評価は、PMT からの信号をオシロスコープで読み取ることで波形を記録し、記録した波形より波高が $1/e$ に減衰するまでの時間である蛍光寿命を評価した。発光量の評価は PMT からの信号をアナログモジュールによる信号処理で波高分布スペクトルを評価して行った。

中性子線透過像の撮像試験の励起源として、放射線管理区域外で利用できる ^{252}Cf 密封線源に加え、独立行政法人日本原子力研究開発機構 JRR-3 (Japan Research Reactor-3) の MUSASI 多目的単色熱中性子ビームポートを利用した。密封線源よりもフラックスが大きく、なおかつ炉心からの経路で十分にコリメートされており平行度の高い熱中性子束が得られる。中性子撮像試験は、中性子シンチレーターの発光を位置敏感型光電子増倍管 (PS-PMT) で検出する構成で行った。チョクラルスキー法によって得られた Eu:LiCAF 単結晶を直径 2 インチ、厚み 0.5mm の円板状に加工し、PS-PMT の受光面に光学グリースを用いて接着して試作した撮像装置を用いた。被写体、マスクには、中性子を吸収しやすいカドミウムを用いた。カドミウム板は結晶上に固定し、この状態で JRR-3 MUSASI ポートで熱中性子を約 10 分間照射し、PS-PMT からの信号を取得した後に、電荷重心演算によって画像化した。また、被写体と撮像器に距離がある場合に撮像ができるかどうか確認する目的で、カドミウムのマスクを被写体として用い、試作した中性子線撮像器と被写体との距離を 30mm とした場合の撮像も実施した。さらに同様の試験は、放射線管理区域外で利用可能な約 100kBq の放射能の ^{252}Cf 密封線源でも行った。

第 3 章 結果と考察

マイクロ引下げ法、チョクラルスキー法によってバルク結晶が得られた。育成直後の表面は揮発成分の付着により白濁しているように見えたが、加工後は透明体を得られており、クラックやボイド・インクルージョンのない結晶が得られた。坩堝の材質には比較的安価なカーボンを用いることができた。

Ce:LiCAF について発光・透過スペクトルを評価した結果、透過スペクトルより約 170nm, 270nm に吸収ピークを確認し、X 線励起発光スペクトルより 285, 310nm にシンチレーターに利用可能な Ce^{3+} 5d-4f 遷移に伴う発光を確認した。また、シンクロトロンにて測定した励起スペクトルより、約 115nm, 170nm, 240~270nm にピークを確認した。約 115nm のピークはバンドギャップに相当するものと考えられる。約 170nm, 240~270nm のピークは 4f から 5d 準位への励起に相当すると考えられる。これは透過スペクトルと矛盾しない結果である。シンクロトロンにて測定した 112, 166, 268nm の励起波長による PL スペクトルから Ce^{3+} 5d-4f 遷移に伴う発光を確認した。5d 準位の低い準位まで無輻射遷移し発光しているものと考えられる。パルス X 線を利用した高時間分解能測定の結果、X 線励起において Ce:LiCAF は、10 ナノ秒 オーダーの遅い risetime を有することが確認できた。今回、Ce の添加濃度に対して rise time に明確な差異が見られないことがわかったが、これは、過去に N. Shiran らが無添加 LiCAF で観察できる Self-trapped exciton (STE)

準位の発光が Ce を添加した場合に Ce^{3+} にエネルギー遷移することにより生じているとした説を支持するものと考えられる。同様に $\text{Eu}:\text{LiCAF}$ 、 $\text{Pr}:\text{LiCAF}$ についても発光・透過スペクトルを評価し、エネルギー準位図を作成、5d-4f 遷移に伴う発光が確認できた。

また、 $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ 、 $\text{Eu}:\text{LiCAF}$ 、 $\text{Pr}:\text{LiCAF}$ の中性子照射時の蛍光寿命 ($1/e$ に減衰するまでの時間) の測定結果は、それぞれ約 40, 70, 1500 ナノ秒で、シンチレーターとして利用できる短い蛍光寿命を有する事がわかった。 $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ 、 $\text{Eu}:\text{LiCAF}$ 、 $\text{Pr}:\text{LiCAF}$ の ^{252}Cf による中性子照射時の波高分布スペクトル (検出信号強度の統計分布) の測定結果より、発光量はそれぞれ、約 2300、110、42000 photons/neutron に相当するものと考えられる。発光量が高いサンプル程、ピークの半値幅が狭い傾向だったが、これは光検出器の性能が同じ場合に、シンチレーターのエネルギー分解能がその発光量に依存するためであり、このことから $\text{Eu}:\text{LiCAF}$ が高い発光量を有していることがわかる。

最後に応用試験として、JRR-3 MUSASI ポートにおいて実施した $\text{Eu}:\text{LiCAF}$ を用いた中性子透過像の撮像の結果では、中性子線透過像を得るのに成功した。厚み 1mm のカドミウムに対して十分なコントラストを持ち、1 mm 径のピンホールや 1 mm 径のワイヤーによる複雑な図形を撮像するのに十分な位置分解能を有することを確認した。この撮像試験は放射線管理区域外において低フラックスの ^{252}Cf 密封線源を用いた場合にも、カドミウムをマスクとして検出器と接触させて用いた場合は成功した。ただし、カドミウムを被写体として 30mm 検出器から離れた場合は、JRR-3 MUSASI ポートでは撮像に成功したが、 ^{252}Cf 密封線源を用いた場合には失敗した。密封線源よりも平行度が高い中性子ビームを用いた場合は撮像に成功していることから、 $\text{Eu}:\text{LiCAF}$ を中性子シンチレーターとして用いた場合、中性子線撮像器の位置分解能は十分に高く、中性子線源の平行度が撮像の成否に対して大きく影響するものと考えられる。

第 4 章 結論

第 1 章～第 3 章の結果を総括した。

論文審査の結果の要旨

河口範明提出の論文は希土類添加 LiCaAlF_6 の単結晶育成及びシンチレーション特性に関する研究に関するもので、その単結晶育成技術と基礎特性評価のみならず応用特性の評価を含む広い範囲で研究が行われており、それぞれに高度な検討と考察がなされている。

第 1 章の序論では過去の研究例をまとめた上で本人の研究の目的と意義を述べている。特に汎用的な中性子線透過像の撮像という新たな概念の提唱とその実現に向けて必要とされるシンチレーター特性について詳細に論じており、研究目標の明確化に成功している。第 2 章は実験手法について述べている。単結晶育成手法については本研究で選択されたチョクラルスキー法、マイクロ引き下げ法について従来手法との比較により、その特徴と選択した理由を論理的に説明している。基礎特性評価手法については、通常の発光特性評価手法に加えて X 線励起起源を備えたストリークカメラによる 80 ピコ秒という高い時間分解能の評価手法が示されている。応用特性評価としては自作した中性子線撮像器の構成を紹介している。

第 3 章は実験結果について述べている。まず、Ce, Eu, Pr をそれぞれ添加した LiCAF の透過スペクトル、X 線励起発光スペクトル、励起スペクトルの系統的な評価から発光原理を明らかにしてエネルギー準位図を作成し、得られた結晶がシンチレーターとして利用可能な寿命の短い 5d-4f 遷移に伴う発光を有することを示した。また、Ce 添加 LiCAF については X 線励起発光の高時間分解評価によって比較的遅い rise time を有することを見出し、その原因について考察している。基礎特性評価としては中性子線照射時の発光量・蛍光寿命を明らかにし、Eu 添加 LiCAF が潮解性のない単結晶中性子シンチレーターの中で高い発光量を有することを示している。最後に応用試験である Eu 添加 LiCAF をシンチレーターとして用いた中性子線撮像器と JRR-3 MUSASI ポートの中性子ビームによる中性子透過像の撮像では、1mm の位置分解能の達成に成功した。

本研究により新たに開発した希土類添加 LiCaAlF_6 単結晶は高い実用性が期待され、その発光特性の高時間分解評価等についての研究手法は論文によって公開され、放射線計測分野や物理化学分野へ大きく貢献していると高く評価できる。

以上の優れた研究成果は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、河口範明提出の論文は博士 (理学) の学位論文として合格と認める。